

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-16911
(P2000-16911A)

(43) 公開日 平成12年1月18日 (2000.1.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
A 6 1 K 6/083	5 0 0	A 6 1 K 6/083	5 0 0 4 C 0 8 9

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-182149
(22) 出願日 平成10年6月29日 (1998.6.29)

(71) 出願人 000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地
(72) 発明者 中塚 和光
倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
(72) 発明者 岡田 浩一
倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
Fターム (参考) 4C089 AA10 AA12 BC02 BC06 BC08
BC10 BC11 BC12 BC13 BD01
BD02 BD03 BD04 BD05 BD06
BD07 BD10 BD11 CA01

(54) 【発明の名称】 歯科用接着剤システム

(57) 【要約】

【課題】 ボンディング組成物及びプライマー組成物を同時に短時間で強固に光硬化させることができ、歯質への接着性に極めて優れた歯科用接着剤システムを提供する。

【解決手段】 (a) 酸性基を有する重合性単量体と、(b) 水酸基を有する重合性単量体と、(c) 水とからなるプライマー組成物と、(d) アシルホスフィンオキサイド化合物より選ばれる光重合開始剤と、(e) 重合性単量体とからなるボンディング組成物から構成される歯科用接着剤システム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 酸性基を有する重合性単量体、(b) 水酸基を有する重合性単量体、及び(c) 水とからなるプライマー組成物と、(d) アシルホスフィンオキサイド化合物、及び(e) 重合性単量体とからなるボンディング組成物から構成されることを特徴とする歯科用接着剤システム。

【請求項2】該プライマー組成物が、さらに(f) 重合開始剤を含有する請求項1記載の歯科用接着剤システム。

【請求項3】該ボンディング組成物が、さらに(g) 酸性基を有する重合性単量体を含有する請求項1または請求項2記載の歯科用接着剤システム。

【請求項4】該ボンディング組成物中に、さらに(h) 酸化剤および/または(i) 還元剤を含有する請求項1〜3記載の歯科用接着剤システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、歯科用の接着剤システムに関する。さらに詳しくは、歯科治療における充填修復に際し、充填材料と歯質の間に高い接着力を与えるために用いられるプライマー組成物とボンディング組成物からなる歯科用接着剤システムに関する。

【0002】

【従来の技術】齲蝕等により損傷を受けた歯質の修復には、通常、充填用コンポジットレジン、充填用コンポマー等と呼ばれる充填修復材料が用いられるが、これらの充填修復材料自体には接着性がないため、従来、歯質表面をリン酸などの強力な酸エッチング材によって処理を施した後に、ボンディング材を塗布して歯質と充填材料とを接着してきた。しかし、このような酸エッチング材による処理方法では、処理後に酸を十分取り除くために水洗操作が必要であり、さらに再び乾燥させるなど操作が煩雑であることが欠点とされている。また、酸エッチング材を用いた接着システムではエナメル質への接着力は優れるが、象牙質に対しては高い接着力を得ることが難しいとされている。

【0003】その対策として、特開昭62-223289号公報、特開平3-240712号公報では、酸エッチング材の代わりに、酸あるいは酸性モノマーと親水性モノマーからなるプライマー組成物を歯質に処理した後、水洗操作を行わずしてボンディング材を適用させる接着システム、いわゆるセルフエッチング型プライマーを使用した接着剤システムが提案されており、接着操作の簡便化が図られている。しかし、このような水洗操作を必要としないセルフエッチング型のプライマーは、塗布後に歯科用エアーシリンジにて乾燥することにより水等の溶剤の大部分は除かれるものの、プライマー成分中の重合性のモノマー成分は、歯質の表層に一層残存する。残存したモノマーは、その後、その上に被覆される

ボンディング材と同時に光照射により重合硬化されるが、プライマー成分中には親水性モノマーや酸性モノマーなどの重合性に乏しいモノマーが多く配合されているため、瞬時に重合を追い込むことができない。そこで、さらに重合性を高めるために、プライマーにも光重合開始剤を添加する等の改善が試みられてはきたものの、十分な効果が得られていないのが現状である。その結果、歯面に塗布したボンディング材(プライマーを含む)の重合性単量体の重合が不十分になり、修復してから一定期間の後に、不幸にして歯質と修復材料との間隙ができて辺縁漏洩を生じたり、修復物が脱落するなどの問題がしばしば指摘されてきた。特にボンディング材を光照射する際、光照射時間が短い場合に、このような不都合がしばしば現れるといわれている。

【0004】なお、プライマー組成物およびボンディング組成物の重合硬化性を向上させるには、各々の組成物中の光重合開始剤の配合量を増量すればある程度の改善は可能である。しかし、光重合開始剤を極端に増量させると、開始剤自身に重合性基がないために、各組成物の硬化物から残存する重合開始剤成分の漏洩する量が多くなるばかりか、硬化物の機械的強度の低下や、硬化物が経時的に変色をきたして、審美的な歯冠修復ができないなどの問題があり、実用的でない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、ボンディング組成物のみならずプライマー組成物をも同時に短時間で強固に光硬化させることができ、歯質への接着性に極めて優れた新しい歯科用接着剤システムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記技術課題の解決するために鋭意検討した結果、酸性モノマーと親水性モノマーが水に溶解してなるセルフエッチング型のプライマー組成物と、これと組み合わせて使用するボンディング材組成物とからなる接着剤システムにおいては、ボンディング組成物中にアシルホスフィンオキサイド化合物を光重合開始剤として配合すると、光硬化性を向上させ、それによって水中における接着耐久性を向上し得ることを見出した。さらに驚くべきことに、該アシルホスフィンオキサイド化合物を光重合開始剤としてボンディング組成物に配合した場合、先に処理されるプライマー組成物に光重合開始剤が配合されない場合でも、短時間で強固に硬化し、歯質に対して高い接着力が得られるとともに、さらにその接着耐久性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、(a) 酸性基を有する重合性単量体、(b) 水酸基を有する重合性単量体、及び(c) 水とからなるプライマー組成物と、(d) アシルホスフィンオキサイド化合物、及び(e) 重合性単量体とからなるボンディング組成物から構成されることを特

徴とする歯科用接着剤システムである。

【0008】本発明においてプライマー組成物に使用される酸性基を有する重合性単量体は、歯質および修復物に対する接着性を確保することを目的として配合され、リン酸残基、ピロリン酸残基、チオリン酸残基、カルボン酸残基またはスルホン酸残基等の酸性基、およびアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基等の重合可能な不飽和基を有する重合性単量体であって、該化合物の具体例として、以下のものが挙げられる。なお、本発明においては(メタ)アクリルをもってメタクリルとアクリルの両者を包括的に表現する。

【0009】リン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンホスフェート、9-(メタ)アクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート、11-(メタ)アクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート、20-(メタ)アクリロイルオキシエイコシルジハイドロジェンホスフェート、1,3-ジ(メタ)アクリロイルオキシプロピル-2-ジハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニルジハイドロジェンホスフェート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル 2'-プロモエチルジハイドロジェンホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチル フェニルホスホネート等、およびこれらの酸塩化物。

【0010】ピロリン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、ピロリン酸ジ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)等、およびこれらの酸塩化物。チオリン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルジハイドロジェンチオホスフェート、10-(メタ)アクリロイルオキシデシルジハイドロジェンチオホスフェート等、およびこれらの酸塩化物。

【0011】カルボン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸、4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシカルボニルフタル酸無水物、5-(メタ)アクリロイルアミノベンチルカルボン酸、11-(メタ)アクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸等およびこれらの酸塩化物。

【0012】スルホン酸残基を有する重合性単量体としては、例えば、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-スルホエチル(メタ)アクリレート、などのスルホン酸基を含有する化合物などを挙げることができる。これらの酸性基を有する重合性単量体は1種または数種組み合わせで用いられる。これらの酸性モノマーの配合量は、プライマー組成物全体に対し、通常0.1重量%~80重量%の範囲、好ましくは1重量%~50重量%の範囲で使用

される。

【0013】本発明においてプライマー組成物に使用する水酸基を含有する重合性単量体としては、水酸基およびアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチレン基等の重合可能な不飽和基を有する重合性のモノマー、オリゴマーまたはポリマーであるが、モノマーが特に好ましい。この種の化合物は、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エリトリールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールジ(メタ)アクリレート、1,2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エタン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-(ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミドなどを挙げることができる。これらの水酸基を有する重合性単量体の配合量は、プライマー組成物全体に対し、通常0.1重量%~95重量%の範囲、好ましくは1重量%~70重量%の範囲で使用される。

【0014】本発明においてプライマー組成物に用いられる水は、歯牙と修復材料との接着強度の発現に対して悪影響を及ぼす不純物を実質的に含有していないものを使用する必要があり、蒸留水またはイオン交換水が好適である。水の配合量は、プライマー組成物全体に対し、通常0.01重量%~90重量%の範囲、好ましくは0.1重量%~70重量%の範囲で使用される。

【0015】本発明において、プライマー組成物は、歯面に塗布した後、歯科用エアーシリンジにて乾燥することにより極めて薄くなることから、プライマー中に重合開始剤は必ずしも必要ではない。しかし、プライマー組成物を乾燥する際、術者がプライマー組成物を極端に多く残してしまった場合などは、光硬化性が低下し、接着強度が低下する恐れがあるため、プライマー組成物に重合開始剤を配合することがより望ましい。重合開始剤としては、公知の光重合開始剤および/または化学重合開始剤を配合することができる。

【0016】光重合開始剤としては、例えば、 α -ジケトン/還元剤、ケタール/還元剤、チオキサントン/還元剤等があげられる。 α -ジケトンの例としては、カンファーキノン、ベンジル、2,3-ペンタンジオンなどが挙げられる。ケタールの例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。チオキサントンの例としては、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

【0017】還元剤の例としては、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ビス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]-N-メチルアミン、4-ジメチル

ルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブトキシエチル、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N-メチルジエタノールアミン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、ジメチルアミノフェナントール等の第3級アミン、ジメチルアミノベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド等のアルデヒド類、2-メルカプトベンゾオキサゾール、デカンチオール、3-メルカプトプロピトリメトキシシラン、チオ安息香酸等のチオール基を有する化合物等を挙げることが出来る。また、紫外線照射による光重合を行う場合は、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール等が好適である。さらに、本発明のボンディング材組成物に必須である各種のアシルホスフィンオキサイド系の光重合開始剤も好適に用いられる。

【0018】かかるアシルホスフィンオキサイドとしては、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ(2, 6-ジメチルフェニル)ホスホネート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイドおよび特公平3-57916号公報に開示されている水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物などが挙げられる。これらアシルホスフィンオキサイド系の光重合開始剤は、単独もしくは各種アミン類、アルデヒド類またはメルカプタン類、スルフィン酸塩等の還元剤と併用して用いてもよい。

【0019】化学重合開始剤としては、例えば、酸化剤と還元剤よりなるレドックス系の重合開始剤が好適に用いられる。レドックス系の重合開始剤を使用する場合、本発明のプライマー組成物は各成分を含有するように2分割以上の包装形態をとる必要がある。一方、本発明の接着剤システムでは、プライマー組成物は必ずボンディング組成物と組み合わせて使用するため、プライマー組成物とボンディング組成物に酸化剤と還元剤を分割して配合することも可能である。

【0020】酸化剤としては、例えば、ジアシルパーオキサイド類、パーオキシエステル類、ジアルキルパーオキサイド類、パーオキシケタール類、ケトンパーオキサイド類、ハイドロパーオキサイド類などの有機過酸化物も配合することが可能であり、具体的には、ジアシルパーオキサイド類としてはベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、m-トルオイルパーオキサイド等が挙げられる。

【0021】パーオキシエステル類としては、例えば、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ビス-t-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-

-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート等が挙げられる。ジアルキルパーオキサイド類としては、例えば、ジクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等が挙げられる。

【0022】パーオキシケタール類としては、例えば、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等が挙げられる。ケトンパーオキサイド類としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド等が挙げられる。ハイドロパーオキサイド類としては、例えば、t-ブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

【0023】還元剤としては、芳香族第3級アミン、脂肪族第3級アミンおよびスルフィン酸またはその塩などが好適な還元剤として使用される。芳香族第3級アミンとしては、例えば、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ジメチル-4-エチルアニリン、N, N-ジメチル-4-i-プロピルアニリン、N, N-ジメチル-4-t-ブチルアニリン、N, N-ジメチル-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジメチルアニリン、N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 4-ジメチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-エチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-i-プロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-4-t-ブチルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジ-i-プロピルアニリン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3, 5-ジ-t-ブチルアニリン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸n-ブトキシエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(2-メタクリロイルオキシ)エチル等が挙げられる。

【0024】脂肪族第3級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、(2-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート、N-メチルジエタノールアミンジメタクリレート、N-エチルジエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミンジメタクリレート、トリエタノールアミントリメタクリレート等が挙げられる。

【0025】スルフィン酸またはその塩としては、例えば、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸ナト

リウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、トルエンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸ナトリウム、トルエンスルフィン酸カリウム、トルエンスルフィン酸カルシウム、トルエンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルフィン酸リチウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-トリエチルベンゼンスルフィン酸カルシウム、2, 4, 6-*i*-プロピルベンゼンスルフィン酸、2, 4, 6-*i*-プロピルベンゼンスルフィン酸ナトリウム、2, 4, 6-*i*-プロピルベンゼンスルフィン酸カリウム、2, 4, 6-*i*-プロピルベンゼンスルフィン酸カルシウム等が挙げられる。これらの重合開始剤は、1種または数種組み合わせて用いられる。また、これらの重合開始剤の配合量は、プライマー組成物に対して通常0.01重量%~20重量%の範囲、好ましくは0.1重量%~10重量%の範囲で使用される。

【0026】本発明のプライマー組成物には、所望に応じて、水酸基および酸性基を有さない(メタ)アクリレート系重合性単量体、エタノール、アセトン等の揮発性溶剤、重合禁止剤、着色剤、蛍光剤、紫外線吸収剤などを添加してもよい。また、抗菌性を付与する目的で、(メタ)アクリロイルオキシデシルピリジニウムブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルアンモニウムクロライド等のカチオン性基を有する抗菌性重合性単量体を配合してもよい。さらには、フィラーをプライマー組成物の流動性を損わない範囲の量を配合することができる。

【0027】かかるフィラーとしては、無機系あるいは有機物及びこれらの複合体が用いられる。無機系フィラーとしては、シリカあるいはカオリン、クレー、雲母、マイカなどのシリカを基材とする鉱物、シリカを基材とし、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 BaO 、 La_2O_3 、 SrO_2 、 CaO 、 P_2O_5 等を含有するセラミックスやガラスの類、特にランタンガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、ソーダガラス、リチウムボロシリケートガラス、亜鉛ガラス、フルオロアルミナボロシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、バイオガラス等が挙げられる。さらには結晶石英、ヒドロキシアパタイト、アルミナ、酸化チタン、酸化イットリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム等も好適に用いられる。

【0028】有機物のフィラーとしては、ポリメチルメ

タクリレート、多官能メタクリレートの重合体、ポリアミド、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、クロロアレンゴム、ニトリルゴム、スチレン-ブタジエンゴム等の有機樹脂が挙げられる。また、これらの有機樹脂中に無機フィラーが分散したものや、無機フィラーを上記有機樹脂でコーティングした複合物である無機/有機複合フィラー等も挙げられる。

【0029】これらのフィラーは、プライマー組成物の流動性の調整のため、必要に応じてシランカップリング剤等の公知の表面処理剤で予め表面処理してから用いてもよい。かかる表面処理剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのフィラーは、単独または数種類を組み合わせで配合され、プライマー組成物全体に対して、30重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲で添加される。より好ましくは平均粒径0.1μm以下のコロイダルシリカが挙げられる。

【0030】本発明のボンディング剤組成物において光重合開始剤として使用されるアシルホスフィンオキサイド化合物は、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2, 3, 5, 6-テトラメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ベンゾイルジ(2, 6-ジメチルフェニル)ホスホネート、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルエトキシフェニルホスフィンオキサイドおよび特公平3-57916号公報に開示されている水溶性のアシルホスフィンオキサイド化合物などが挙げられる。これらアシルホスフィンオキサイド系の光重合開始剤は、単独もしくは各種アミン類、アルデヒド類またはメルカプタン類、スルフィン酸塩等の還元剤と併用して用いてもよい。これらのアシルホスフィン系の光重合開始剤の配合量は、ボンディング組成物全体に対し、通常0.05重量%~15重量%の範囲、好ましくは0.1重量%~5重量%の範囲で使用される。

【0031】また、これらのアシルホスフィンオキサイド化合物に加え、必要に応じて公知の光重合開始剤および/または化学重合開始剤を配合することができる。この光重合開始剤および化学重合開始剤は、先に説明したものと同一のものである。これらの光重合開始剤は、ボンディング組成物全体に対して、通常0.05重量%~15重量%の範囲、好ましくは0.1重量%~5重量%の範囲で使用される。

【0032】化学重合開始剤として、レドックス系の重

合開始剤を使用する場合、本発明のボンディング組成物は2分割以上の包装形態をとる必要があるが、本発明の接着剤システムでは、プライマー組成物は必ずボンディング組成物と組み合わせて使用するため、プライマー組成物とボンディング組成物に酸化剤と還元剤を分割して配合することも可能である。ボンディング組成物に配合される公知の光重合開始剤および化学重合開始剤は、先に説明したものと同一である。

【0033】酸化剤および還元剤はそれぞれ1種または数種組み合わせて用いられる。また、これらの成分の配合量は、ボンディング組成物に対して通常0.01重量%~20重量%の範囲、好ましくは0.1重量%~10重量%の範囲で使用される。

【0034】本発明のボンディング組成物に使用される重合性単量体としては、通常、 α -シアノアクリル酸、(メタ)アクリル酸、 α -ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等のエステル類、(メタ)アクリルアミド、および(メタ)アクリルアミド誘導体、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、モノ-N-ビニル誘導体、スチレン誘導体等が挙げられ、中でも(メタ)アクリル酸エステルが好適に用いられ、かかる重合性単量体を例を以下に示す。

【0035】本発明においては、一つの不飽和基を有する単量体を一官能単量体とする。

(イ) 一官能性単量体

メチル(メタ)アクリレート、i s o-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2,3-ジブプロピル(メタ)アクリレート、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、11-メタクリロイルオキシウンデシルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、10-ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、エリトリトールモノ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-(ジヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシデシルピリジニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシデシルピリジニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシデシルピリジニウムプロマイド、(メタ)アクリロイルオキシヘキサデシルピリジニウムクロライドなど。

【0036】(ロ) 二官能性単量体

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコ

ールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジル(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフェニル]プロパン、2,2-ビス[4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]フェニル]プロパン、1,2-ビス[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]エタン、ペンタエリトリトールジ(メタ)アクリレート、1,2-ビス(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)エタン、[2,2,4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)]ジメタクリレートなど。

【0037】(ハ) 多官能性基単量体

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ウレタンテトラメタクリレート、1,7-ジアクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラアクリロイルオキシメチル-4-オキシヘプタンなど。これらの重合性単量体は1種または数種組み合わせて用いられる。

【0038】本発明においてボンディング材組成物に使用される酸性基を有する重合性単量体は、歯質および修復物に対する接着性を確保するのに必須成分ではないが、より接着性を高める場合には、配合されることが望ましい。かかる酸性基を有する重合性単量体は、本発明のプライマー組成物に使用される酸性モノマーと同じものが該当する。これらの酸性モノマーの配合量は、ボンディング組成物全体に対し、通常0.1重量%~80重量%の範囲、好ましくは1重量%~50重量%の範囲で使用される。

【0039】本発明のボンディング剤組成物は、操作性、塗布性、機械的強度の改善のために、フィラーを配合しても構わない。かかるフィラーは、プライマー組成物に配合されるフィラーと同一である。これらのフィラーは、単独または数種類配合され、ボンディング剤組成物全体に対して、40重量%以下、好ましくは20重量%以下の範囲で添加される。より好ましくは平均粒径0.1 μ m以下のコロイダルシリカが挙げられる。

【0040】本発明のボンディング材組成物には以上に述べた各成分の他、実用上必要に応じて、エタノール、アセトン等の有機溶剤、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料等を添加することができる。また、抗腐蝕効果を付与するため、フッ化ナトリウムなどのフッ素化合物を配合することもできる。

【0041】本発明の接着システムは、歯質と充填用コンポマー、充填用コンボジットレジンの充填用修復材

料とを接着するための歯科用接着剤システムであるが、レジンセメント、ガラスアイオノマーセメント、リン酸亜鉛セメント、ポリカルボキシレートセメント、シリケートセメント、酸化亜鉛ユージノールセメントなどの合着材と組み合わせて使用することもできる。さらには、充填修復材料を使用せずに、そのまま小窩裂溝へ適用してフィッシャーシーラント、根面および隣接歯部分のコーティング材としても使用できる。

【0042】また、口腔内にて修復材料が破折した際は、金属、陶剤、コンポジット硬化物などの歯質以外の材料に対しても使用することができ、さらに、市販の金属接着用プライマー、陶剤接着材用プライマー、酸エッチング剤、次塩素酸塩等の歯面清掃剤と組み合わせて使用してもよい。

【0043】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、本発明中並びに実施例中に示した略称・略号については次の通りである。

【0044】略称、略号

酸性基を有する重合性単量体

MNP：9-メタクリロイルオキシノニルジハイドロジェンホスフェート

MDP：10-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート

MUP：11-メタクリロイルオキシウンデシルジハイドロジェンホスフェート

水酸基を有する重合性単量体

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

【0045】その他の重合性単量体

Bis-GMA：ビスフェノールAジグリシジルメタクリレート

UDMA：[2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンビス(2-カルバモイルオキシエチル)]ジメタクリレート

光重合開始剤

TMDPO：2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド

DDPDPO：2, 6-ジエチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド

DCDPPO：2, 6-ジクロロベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド

CQ：カンファーキノン

【0046】酸化剤および還元剤

BPO：ベンゾイルパーオキサイド

DMAB：4-ジメチルアミノベンゾフェノン

DMA PH：ジメチルアミノフェナントール

DMAEMA：2-ジメチルアミノエチルメタクリレート

DEPT：N, N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p

ートルイジン、

BSS：ベンゼンスルフィン酸ナトリウム

【0047】実施例1

MDP、HEMA、および蒸留水を表1に示す重量比で混合したプライマー組成物を調製した。さらに、Bis-GMA、HEMAおよびTMDPOを表1に示す重量比で混合したボンディング組成物を調製した。このプライマー組成物とボンディング組成物とを使用し、後述の光硬化性試験方法に従って光硬化完了時間を測定し、表1に測定結果を併記した。さらに、同じプライマー組成物とボンディング組成物とを使用して、後述の接着力試験方法に従って接着強度を測定し、表1に測定結果を併記した。

【0048】(1) 光硬化性試験方法

ウシの前歯を#1000シリコン・カーバイド紙(日本研紙(株)製)で平滑に湿潤研磨した後、象牙質表面を露出させた後、表面の水を歯科用エアースリンジで吹き飛ばした。露出した象牙質表面にプライマー組成物を筆で塗布し、そのまま30秒間放置してからエアースリンジで乾燥させた。その上に、厚さ0.8mm、直径4mmの穴を開けたワッシャーを置き、穴の中にボンディング組成物を満たした後、熱電対の先端をその中に入れ、歯科用光照射器「ライテルII」(群馬牛尾電気(株)製)で光照射した。熱電対により温度変化を記録し、照射開始から発熱ピークの頂点に達するまでの時間を求め、これを光重合の硬化完了時間とした。

【0049】(2) 接着力試験方法

ウシの前歯を#1000シリコン・カーバイド紙(日本研紙(株)製)で平滑に湿潤研磨した後、エナメル質表面、または象牙質表面を露出させた後、表面の水を歯科用エアースリンジで吹き飛ばした。露出したエナメル質表面または象牙質表面に3mmφの穴を開けた厚さ約150ミクロンの粘着テープを貼り、穴の部分にプライマー組成物を筆で塗布し、そのまま30秒間放置してからエアースリンジで乾燥させた。その上に、ボンディング組成物を筆で約100ミクロンの厚さに塗布し、歯科用光照射器「ライテルII」(群馬牛尾電気(株)製)にて10秒間光照射を行い、硬化させた。さらに、その上に市販の光重合型歯科用コンポジットレジン「クリアフィルAP-X」((株)クラレ製)をのせ、エパール(登録商標、(株)クラレ製)からなるフィルムをかぶせた後、スライドガラスを上から押しつけ、かかる状態で上記光照射器にて40秒間光照射を行い、硬化させた。この硬化面に対して、市販の歯科用レジンセメント「パナビア21」((株)クラレ製)を用いてステンレス棒を接着し、30分間後に全試験片16個を37℃の水中に浸漬した。

【0050】そのうち8個の試験片については37℃水中24時間浸漬後に接着強度を測定した。また、残りの8個の試験片に対しては、37℃水中24時間浸漬後

に、さらに4℃の冷水中と60℃の温水中に各々1分間ずつ浸漬する熱サイクルを8000回負荷させた後に接着強度を測定した。接着強度の測定には、万能試験機（インストロン製）を用い、クロス・ヘッドスピード2mm/minの条件で引張接着強度を測定した。各々の測定値を平均した。

【0051】実施例2～6および比較例1～4

表1に示す成分を用い、実施例1と同様にして、プライマー組成物とボンディング組成物を調製した。各プライマー組成物とボンディング組成物に関して、実施例1と同様な光硬化性試験方法と接着力試験方法にて光硬化完了時間と接着強度を測定し、それぞれ表1に測定結果を示した。

【0052】表1から明らかなように、ボンディング組成物に光重合開始剤としてアシルホスフィンオキサイド化合物を配合した実施例1～6の接着剤システムの場合、10秒以内に光重合が完結し、光硬化性に優れることが判った。さらに、接着力試験において、熱サイクル負荷後も接着強度の低下は殆どなかった。これに対し、ボンディング組成物にCQと還元剤からなる光重合開始剤を配合した比較例1～4の接着剤システムの場合は、10秒間では光重合を完結できなかった。また、熱サイクル負荷により接着強度が著しく低下した。

【0053】

【表1】

プライマー組成物とボンディング組成物の成分、およびその光硬化完了時間と接着強度

接着剤システム			配合比 (重量部)									
			実施例						比較例			
			1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
プライマー組成物												
NDP			10	10	10	-	-	-	10	10	-	-
MRP			-	-	-	10	10	10	-	-	10	10
HEMA			40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
蒸留水			50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ボンディング組成物												
Bis-GMA			65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
HEMA			35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
TMDPO			2.5	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-
DEDPO			-	2.5	-	-	2.5	-	-	-	-	-
DCDPO			-	-	2.5	-	-	2.5	-	-	-	-
CQ			-	-	-	-	-	-	2.5	2.5	2.5	2.5
DMAPE			-	-	-	-	-	-	2	-	2	-
DMAB			-	-	-	-	-	-	-	2	-	2
光硬化完了時間 (秒)			8.5	8.7	9.1	9.2	8.8	8.9	17.2	15.1	18.8	18.7
引張接着強度 (MPa)	室温後	エナメル質	18.9	19.1	19.2	21.5	21.7	21.8	19.3	19.4	20.7	20.8
		象牙質	19.1	18.8	18.6	22.4	21.8	20.9	15.1	15.2	14.8	14.7
	熱サイクル負荷後	エナメル質	21.1	21.2	19.7	22.6	22.5	23.7	9.8	9.7	8.8	8.5
		象牙質	18.8	18.4	17.9	19.3	19.7	18.8	8.8	8.9	7.9	7.7

【0054】実施例7～12および比較例5～8

表2に示すように、実施例1または実施例4と同一のプライマー組成物を調製し、さらに、UDMA、HEMAおよびTMDPOなどの成分を表2に示す重量比で混合したボンディング組成物を調製した。各プライマー組成物とボンディング組成物に関して、実施例1と同様な光硬化性試験方法と接着力試験方法にて光硬化完了時間と接着強度を測定し、それぞれ表2に測定結果を示した。

【0055】表2から明らかなように、ボンディング組成物に光重合開始剤としてアシルホスフィンオキサイド

化合物を配合した実施例7～12の接着剤システムの場合、10秒以内に光重合が完結し、光硬化性に優れることが判った。さらに、接着力試験において、熱サイクル負荷後も接着強度の低下は殆どなかった。これに対し、ボンディング組成物にCQと還元剤からなる光重合開始剤を配合した比較例5～8の接着剤システムの場合は、10秒間では光重合を完結できなかった。また、熱サイクル負荷により接着強度が著しく低下した。

【0056】

【表2】

プライマー組成物とボンディング組成物の成分、およびその光硬化完了時間と接着強度

接着剤システム			配合比 (重量部)									
			実施例					比較例				
			7	8	9	10	11	12	5	6	7	8
プライマー組成物												
	MDP		10	10	10	-	-	-	10	10	-	-
	MUP		-	-	-	10	10	10	-	-	10	10
	HEMA		40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	蒸留水		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ボンディング組成物												
	UDMA		70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	BEMA		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	TMDPO		2.5	-	-	2.5	-	-	-	-	-	-
	DEDPO		-	2.5	-	-	2.5	-	-	-	-	-
	DODPO		-	-	2.5	-	-	2.5	-	-	-	-
	CQ		-	-	-	-	-	-	2.5	2.5	2.5	2.5
	DMAPH		-	-	-	-	-	-	2	-	2	-
	DMAB		-	-	-	-	-	-	-	2	-	2
光硬化完了時間 (秒)			9.1	9.2	8.9	9.6	8.7	8.8	16.9	15.2	18.6	16.8
引張接着強度 (MPa)	10秒間後	エナメル質	18.8	19.3	19.1	20.5	20.7	20.8	19.1	19.5	19.7	18.8
		象牙質	19.2	18.9	18.8	22.6	22.8	21.7	15.2	15.6	15.1	14.6
	熱サイクル負荷後	エナメル質	20.1	19.7	19.1	21.8	21.7	22.7	9.9	9.7	8.7	8.4
		象牙質	18.5	18.1	17.8	20.1	19.8	19.7	8.6	8.7	7.6	7.4

【0057】実施例13～18および比較例9～10 MDP又はMUP、HEMA、蒸留水、CQおよびDMAEMAを表3に示す重量比で混合したプライマー組成物を調製した。さらに、Bis-GMA、HEMA、MDP、TMDPOおよびDMABなどの成分を表3に示す重量比で混合したボンディング組成物を調製した。各プライマー組成物とボンディング組成物に関して、実施例1と同様な光硬化性試験方法と接着力試験方法にて光硬化完了時間と接着強度を測定し、それぞれ表3に測定結果を示した。

【0058】表3から明らかなように、ボンディング組

成物に光重合開始剤としてアシルホスフィンオキサイド化合物を配合した実施例13～18の接着剤システムの場合、10秒以内に光重合が完結し、光硬化性に優れることが判った。さらに、接着力試験において、熱サイクル負荷後でも接着強度の低下は殆どなかった。これに対し、ボンディング組成物にCQと還元剤からなる光重合開始剤を配合した比較例9および10の接着剤システムの場合は、10秒間では光重合を完結できなかった。また、熱サイクル負荷により接着強度が著しく低下した。

【0059】

【表3】

プライマー組成物とボンディング組成物の成分、およびその光硬化完了時間と接着強度

接着剤システム			配合比 (重量部)							
			実施例						比較例	
			13	14	15	16	17	18	9	10
プライマー組成物										
MDP			10	10	10	-	-	-	10	-
HMP			-	-	-	10	10	10	-	10
HEMA			40	40	40	40	40	40	40	40
蒸留水			50	50	50	50	50	50	50	50
CQ			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DMAEMA			1	1	1	1	1	1	1	1
ボンディング組成物										
Bis-GMA			65	65	65	65	65	65	65	65
HEMA			30	30	30	30	30	30	30	30
MDP			5	5	5	5	5	5	5	5
TMDPO			2.5	-	-	2.5	-	-	-	-
DEDP			-	2.5	-	-	2.5	-	-	-
DCDP			-	-	2.5	-	-	2.5	-	-
CQ			-	-	-	-	-	-	2.5	2.5
DMAE			1	1	1	1	1	1	1	1
光硬化完了時間 (秒)			9.1	9.7	9.5	9.3	9.3	9.4	14.8	16.2
引張接着強度 (MPa)	10秒間後	エナメル質	19.7	18.8	19.1	20.6	20.7	21.6	18.2	17.9
		象牙質	22.2	18.2	18.5	22.1	22.7	23.4	18.1	18.4
	熱サイクル負荷後	エナメル質	22.3	19.8	20.2	19.6	18.8	22.1	9.9	9.8
		象牙質	18.2	18.4	19.1	22.1	22.4	21.6	9.8	7.9

【0060】実施例19～24および比較例11～12表4に示すように、実施例13または実施例16と同一のプライマー組成物を調製し、さらに、UDMA、HEMA、MDP、TMDPOおよびDMAEなどの成分を表4に示す重量比で混合したボンディング組成物を調製した。各プライマー組成物とボンディング組成物に関して、実施例1と同様な光硬化性試験方法と接着力試験方法にて光硬化完了時間と接着強度を測定し、それぞれ表4に測定結果を示した。

【0061】表4から明らかなように、ボンディング組成物に光重合開始剤としてアシルホスフィンオキサイド

化合物を配合した実施例19～24の接着剤システムの場合、10秒以内に光重合が完結し、光硬化性に優れることが判った。さらに、接着力試験において、熱サイクル負荷後も接着強度の低下は殆どなかった。これに対し、ボンディング組成物にCQと還元剤からなる光重合開始剤を配合した比較例11および12の接着剤システムの場合は、10秒間では光重合を完結できなかった。また、熱サイクル負荷により接着強度が著しく低下した。

【0062】

【表4】

プライマー組成物とボンディング組成物の成分、およびその光硬化完了時間と接着強度

接着剤システム		配合比 (重量部)							
		実施例						比較例	
		19	20	21	22	23	24	11	12
プライマー組成物									
MDP		10	10	10	-	-	-	10	-
MUP		-	-	-	10	10	10	-	10
HEMA		40	40	40	40	40	40	40	40
蒸留水		50	50	50	50	50	50	50	50
CQ		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DMAEMA		1	1	1	1	1	1	1	1
ボンディング組成物									
UDMA		70	70	70	70	70	70	70	70
HEMA		25	25	25	25	25	25	25	25
MDP		5	5	5	5	5	5	5	5
TMDPO		2.5	-	-	2.5	-	-	-	-
DEDPO		-	2.5	-	-	2.5	-	-	-
DCDPO		-	-	2.5	-	-	2.5	-	-
CQ		-	-	-	-	-	-	2.5	2.5
DMAE		1	1	1	1	1	1	1	1
光硬化完了時間 (秒)		9.3	9.8	9.7	9.5	9.4	9.6	14.8	16.9
引張接着強度 (MPa)	37℃2時間後	エナメル質	19.6	18.2	18.6	21.7	21.6	20.9	18.1
		象牙質	21.2	19.2	18.8	23.1	23.7	20.3	17.4
	熱サイクル後	エナメル質	21.3	19.7	21.1	19.9	20.8	21.4	9.6
		象牙質	18.6	18.1	18.7	21.2	20.7	19.8	8.7

【0063】実施例25～26および比較例13～14 MDP、HEMA、蒸留水、CQ、DMAEMAおよびDEPTなどの成分を表5に示す重量比で混合したプライマー組成物を調製した。さらに、UDMA、HEMA、MDP、TMDPOおよびBPOなどの成分を表5に示す重量比で混合したボンディング組成物を調製し

た。各プライマー組成物とボンディング組成物に関して、実施例1と同様な光硬化性試験方法と接着力試験方法にて光硬化完了時間と接着強度を測定し、それぞれ表5に測定結果を示した。

【0064】

【表5】

プライマー組成物とボンディング組成物の成分、および接着剤システムの光硬化完了時間と
接着強度

接着剤システム			配合比 (重量部)			
			実施例 25	26	比較例 13	14
プライマー組成物						
		MDP	10	10	10	10
		HEMA	40	40	40	40
		蒸留水	50	50	50	50
		CQ	0.5	0.5	0.5	0.5
		DMAEMA	1	1	1	1
		DEPT	2	2	2	2
		DMAB	-	-	1	1
ボンディング組成物						
		UDMA	70	70	70	70
		HEMA	25	30	25	30
		MDP	5	-	5	-
		TMDPO	2.5	2.5	-	-
		EPO	2	2	2	2
		CQ	-	-	2.5	2.5
光硬化完了時間 (秒)			9.7	9.8	51.3	47.9
引張強さ (MPa)	37℃時間後	けし質	21.6	21.1	12.3	11.6
		象牙質	21.5	21.3	8.9	7.8
	熱サイクル後	けし質	20.4	18.8	4.7	4.3
		象牙質	20.1	18.4	2.1	2.6

【0065】表5から明らかなように、ボンディング組成物に光重合開始剤としてアシルホスフィンオキサイド化合物を配合した実施例25および26の接着剤システムの場合、10秒以内に光重合が完結し、光硬化性に優れることが判った。さらに、接着力試験において、熱サイクル負荷後でも接着強度の低下は殆どなかった。これに対し、ボンディング組成物にCQを配合し、かつプライマー組成物に還元剤を配合した比較例13および14の接着剤システムの場合は、10秒間では光重合を完結できなかった。また、接着強度が著しく低い値を示した。

【0066】実施例27～35および比較例15～23表6および表7に示す成分を用い、実施例1と同様にし、プライマー組成物とボンディング組成物を調製した。各プライマー組成物およびボンディング組成物が2液の場合は、それぞれを等量ずつとり、混和した液を用いて、実施例1の要領で実施例1と同様な光硬化性試験方法と接着力試験方法にて光硬化完了時間と接着強度を測定し、それぞれ表6および表7に測定結果を示した。

【0067】

【表6】

プライマー組成物とボンディング組成物の成分、および接着剤システムの光硬化完了時間と
接着強度

			配合比 (重量部)								
			実施例 27	28	29	30	31	32	33	34	35
プライマーA組成物											
		MDP	10	10	20	20	20	20	20	20	20
		HEMA	40	40	50	50	50	50	50	50	50
		蒸留水	50	50	30	30	30	30	30	30	30
		CQ	0.5	0.5	1	1	1	1	1	1	1
		DMAEMA	1	1	2	2	2	2	2	2	2
		DEPT	3	3	5	5	5	5	5	5	5
プライマーB組成物											
		HEMA			30	30	30	30	60	60	60
		蒸留水			70	70	70	70	40	40	40
		BPO			-	-	-	-	1	1	1
		DEPT			1	1	1	1	-	-	-
		BSS			3	3	3	3	-	-	-
ボンディングA組成物											
		UDMA	70	70	70	70	70	70	70	70	70
		HEMA	30	30	30	30	25	25	30	30	30
		MDP	-	-	-	-	5	5	-	-	-
		TMDPO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		BSS	1	1	1	1	1	1	1	1	2
		DEPT	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		DMAB	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ボンディングB組成物											
		UDMA	70	70	70	70	70	70	70	70	
		HEMA	25	30	25	30	25	30	25	30	
		MDP	5	-	5	-	5	-	5	-	
		TMDPO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
		BPO	3	3	3	3	3	3	3	3	
光硬化完了時間 (秒)			9.2	8.7	8.8	8.9	8.8	8.6	8.8	8.6	8.6
引張接着強度 (MPa)	37℃時温度後	珐瑯質	21.3	22.3	21.6	21.7	22.6	23.6	23.8	21.6	21.7
		象牙質	19.9	20.4	22.1	20.1	20.6	21.6	19.8	20.3	20.5
	熱サイクル温度後	珐瑯質	20.8	21.7	20.8	20.7	21.7	22.1	23.1	20.7	20.1
		象牙質	19.6	19.8	20.8	20.7	19.7	21.1	19.1	19.2	19.5

【0068】

【表7】

プライマー組成物とボンディング組成物の成分、および歯着剤システムの光硬化完了時間と接着強度

			配合比 (重量部)								
			比較例 15	16	17	18	19	20	21	22	23
プライマーA組成物			MDP 40	10	20	20	20	20	20	20	20
			HEMA 50	40	30	30	30	30	30	30	30
			蒸留水 0.5	50	30	30	30	30	30	30	30
			CQ 1	0.5	1	1	1	1	1	1	1
			DMAEMA 1	1	2	2	2	2	2	2	2
			DEPT 3	3	5	5	5	5	5	5	5
プライマーB組成物			HEMA 70	/	30	30	30	30	60	60	60
			蒸留水 70		70	70	70	70	40	40	40
			BPO -		-	-	-	-	1	1	1
			DEPT 1		1	1	1	1	-	-	-
			BSS 3		3	3	3	3	-	-	-
ボンディングA組成物			UDMA 70	70	70	70	70	70	70	70	70
			HEMA 30	30	30	30	25	25	30	30	30
			MDP -	-	-	-	5	5	-	-	-
			CQ 2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
			BSS 1	1	1	1	1	1	1	1	2
			DEPT 1	1	1	1	1	1	1	1	1
			DMAEB 2	2	2	2	2	2	2	2	1
ボンディングB組成物			UDMA 70	70	70	70	70	70	70	70	/
			HEMA 25	30	25	30	25	30	25	30	
			MDP 5	-	5	-	5	-	5	-	
			CQ 2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
			BPO 3	3	3	3	3	3	3	3	
光硬化完了時間 (秒)			15.1	17.7	15.2	16.9	15.1	15.4	15.7	15.2	15.1
引張接着強度 (MPa)	光硬化後	珪素質	18.3	18.6	17.8	18.4	18.9	17.9	17.8	18.8	18.1
		象牙質	17.2	17.4	17.7	18.1	17.5	17.4	16.8	17.8	17.9
	熱サイクル負荷後	珪素質	10.1	9.6	8.7	8.9	9.9	9.7	9.6	9.5	8.4
		象牙質	7.8	7.8	7.6	6.9	7.1	7.2	8.4	6.2	6.4

【0069】表6から明らかなように、ボンディング組成物に光重合開始剤としてアシルホスフィンオキサイド化合物を配合した実施例27～35の接着剤システムの場合、10秒以内に光重合が完結し、光硬化性に優れることが判った。さらに、接着力試験において、熱サイクル負荷後でも接着強度の低下は殆どなかった。これに対し、表7から明らかなようにボンディング組成物にCQと還元剤からなる光重合開始剤を配合した比較例15～23の接着剤システムの場合は、10秒間では光重合を完結できなかった。また、熱サイクル負荷により接着強

度が著しく低下した。

【0070】

【発明の効果】プライマー組成物とボンディング組成物から構成される歯科用接着剤システムにおいて、ボンディング組成物に光重合開始剤としてアシルホスフィンオキサイド化合物を配合することにより、ボンディング組成物のみならずプライマー組成物をも同時に短時間で強固に光硬化させることができ、さらに、歯質に対する接着耐久性を大幅に向上させることができる。